



(19) RU (11) 2030444 (13) C1

(51) 6 C 10 G 45/08

Комитет Российской Федерации
по патентам и товарным знакам

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к патенту Российской Федерации

1

(21) 5055449/04
(22) 2007.92
(46) 10.03.95 Бюл. № 7
(71) Государственное предприятие "Пермнефте-
оргсинтез"
(72) Логинова АН; Шарихина МА; Томина НН;
Шабалина ТН; Вязков ВА; Шуверов ВМ; Лихачев
АИ; Крылов ВА; Камлык АС; Брусикин ЛА
(73) Акционерное общество открытого типа "ПУ-
Койл-Пермнефтеоргсинтез"
(56) Курганов ВМ, и др. Гидроочистка нефтепро-
дуктов на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. – Тематический обзор. Сер. Переработка
нефти. М: ЦНИИГЭнефтехим. 1975, с.104.

Авторское свидетельство СССР N 1696460, кт
С 10 Г 45/08, 1991.

(54) СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ
ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

2

(57) Использование: нефтехимия. Сущность изоб-
ретения: нефтяные дистиллятные фракции подвер-
гают гидроочистке в присутствии катализатора, со-
одержащего, мас.%: оксид молибдена 12,0–16,0, в
том числе оксид молибдена, вносимый в виде крем-
немолибденовой кислоты 1,0–6,0; оксид никеля
4,0–6,0; оксид вольфрама 1,0–6,0; оксид кремния
0,16–0,20. Предварительно катализатор подверга-
ют активации в токе азота путем нагрева слоя ката-
лизатора до 350°C с промежуточными выдержками
при 120°C в течение 4–6 ч 200°C в течение 2–3 ч,
350°C в течение 4–6 ч для достижения молярного
отношения азота к оксидам молибдена, вольфрама
и никеля, равного 8–10 моль/моль, с последующим
охлаждением, сульфидированием и контактирова-
нием с сырьем при 320–400°C и давлении 2,7–45
МПа. 1 табл.

RU

2030444

C1

Изобретение относится к способам проведения гидроочистки нефтяных дистиллятных фракций и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности.

Уровень техники заключается в следующем. Известен способ проведения процесса гидроочистки дизельного топлива, заключающийся в том, что сырье вместе с циркулирующим водородсодержащим газом нагревается и проходит через слой алюминикель- или алюмокобальтмолибденового катализатора, загруженного в реактор, работающий в адиабатическом режиме с последующими сепарацией и стабилизацией газопродуктовой смеси. (Гидроочистка нефтепродуктов на алюминикельмолибденовом катализаторе. Курганов В.М. и др. Тематический обзор. Сер. Переработка нефти. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1975, с.104) [1].

Наиболее близким к предполагаемому техническому решению является способ гидроочистки в присутствии алюмокобальтмолибденового или алюминикельмолибденового катализатора, содержащего 0,5-4,0% серы (а.с. СССР № 1696460, кл. С 10 G 45/06, 1991) [2].

Недостатками данных способов являются низкая активность алюминикель- и алюмокобальтмолибденового катализаторов в реакции гидрирования ароматических углеводородов и гидродаэзотирования.

Сущность изобретения заключается в следующем.

Изобретение направлено на решение задачи получения экологически чистых топлив с пониженным содержанием серы, азота и ароматических углеводородов без снижения выхода целевой фракции. Решение этой задачи опосредовано новым техническим результатом. Данный технический результат достигается активацией алюминикельмолибденового катализатора, модифицированного вольфрамом и кремнием, инертным газом (азотом) при атмосферном давлении и при нагревании со скоростью подъема температуры в слое катализатора 15°C в час до 120°C с выдержкой при этой температуре в течение 4-6 ч, затем нагревании до 200°C с выдержкой в течение 2-3 ч, затем нагревании до 350°C с выдержкой в течение 4-6 ч и охлаждении до 100°C, в результате которой устанавливается отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8-10 моль/моль; сульфидирование катализатора любым известным способом и контактирование с сырьем в смеси с водородсодержащим газом при температуре 320-400°C и давлении

2,7-4,5 МПа в адиабатическом режиме с последующей сепарацией и стабилизацией газопродуктовой смеси.

Существенными признаками изобретения являются использование в процессе гидроочистки нефтяных дистиллятных фракций оксидных катализаторов, контактируемых с сырьем в присутствии водородсодержащего газа в адиабатическом реакторе.

Отличительными признаками данного изобретения являются использование алюминикельмолибденового катализатора, модифицированного вольфрамом и кремнием, предварительно подвергнутого активации в токе азота в интервале температур от 120 до 350°C в течение 32-37 ч с тем, чтобы было достигнуто молярное соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8-10 моль/моль, с последующим охлаждением, сульфидированием и контактированием с сырьем при температуре 320-400°C и давлении 2,7-4,5 МПа.

Новизна изобретения заключается в активации в токе азота катализатора, загруженного в реактор гидроочистки, осуществляющей до стадии сульфидирования и контактирования с сырьем путем постепенного подъема температуры до 350°C с промежуточными выдержками при 120, 200, 350°C с целью достижения молярного отношения азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля, равном 8-10 моль/моль, а также в использовании катализатора следующего химического состава, мас. %: MoO₃ 12-16; NiO 4-6; WO₃ 1-6; SiO₂ 0,16-0,20; Al₂O₃ осталное, в который модифицирующие добавки оксидов вольфрама и кремния, а также часть оксида молибдена (1-6 мас. %) вносятся из соответствующих гетерополикислот — кремневольфрамовой и кремнемолибденовой.

Пример 1. Алюминикельмолибденовый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 16 мас. % MoO₃ (из них 6 мас. % вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты), 6 мас. % NiO и 1 мас. % WO₃ (вносится в катализатор в виде кремневольфрамовой кислоты), 0,2 мас. % SiO₂ и 76,8 мас. % Al₂O₃; загружается в реактор лабораторной проточной установки гидроочистки. В реактор подается азот, расход которого на протяжении всего процесса активации катализатора поддерживается на уровне 400 мл/л катализатора в час. В системе устанавливается давление 0,1-0,2 МПа, начинается подъем температуры в слое катализатора со скоростью 15 град/ч до 120°C. При 120°C производится выдержка в течение 4 ч. Затем

температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 2 ч. Затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 4 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 8 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и в систему подается водородсодержащий газ, содержание сероводорода в котором составляет 0,5–3% (достаточное для проведения сульфидирования катализатора). На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 320°C и давлении 2,7 МПа. Во всех примерах объемная скорость подачи сырья поддерживалась 4 ч⁻¹, в качестве сырья во всех примерах использовалась фракция дизельного топлива со следующими показателями качества.

Фракционный состав:	
50% перегоняется при температуре, °C	278
96% перегоняется при температуре, °C	354
Температура вспышки в закр. тигле, °C	96
Температура застывания, °C	12
Содержание серы, мас. %	1,69
Содержание азота, мас. %	0,2
Содержание ароматических угл-ов, мас. %	14,5
Плотность при температуре 20°C, г/см ³	0,847

В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 96,8 отн.%, степень деазотирования 30,2 отн.%, степень гидрирования ароматических углеводородов 45,6 отн.%.

При мер 2. Алюмоникельмолибденовый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 14 мас. % MoO₃ (из них 3% вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты), 5 мас. % NiO, 4 мас. % WO₃ (вносится в катализатор в виде кремневольфрамовой кислоты 0,19 мас. % SiO₂, 76,81 мас. % Al₂O₃, загружается в реактор лабораторной проточной установки гидроочистки. В реактор подается газ, падающий котлового на протяжении всего

5 температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 2,5 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 5 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается соотношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 9 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и сульфидируется. На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 360°C и давлении 3,5 МПа. В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 98 отн.%, степень деазотирования 32,9 отн.%, степень гидрирования ароматических углеводородов 43,2 отн.%.

При мер 3. Алюмоникельмолибденовый катализатор, модифицированный вольфрамом и кремнием, содержащий 12 мас. % MoO₃ (из них 1 мас. % вносится в катализатор в виде кремнемолибденовой кислоты) 4 мас. % NiO, 6 мас. % WO₃ (вносится в катализатор в виде кремневольфрамовой кислоты), 0,16 мас. % SiO₂ и 77,84 мас. % Al₂O₃, загружается в реактор лабораторной проточной установки гидроочистки. В реактор подается азот, расход которого на протяжении всего процесса активации катализатора поддерживается на уровне 700 нл/л катализатора в час. В системе устанавливается давление 0,1–0,2 МПа и начинается подъем температуры в слое катализатора со скоростью 15°/ч до 120°C, при 120°C производится выдержка в течение 6 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 200°C и производится выдержка в течение 3 ч, затем температура в слое катализатора повышается до 350°C и производится выдержка в течение 6 ч. После завершения стадии активации, в результате которой устанавливается отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля 10 моль/моль, катализатор охлаждается до 100°C, продувается азотом и сульфидируется. На сульфидированный катализатор подается сырье в смеси с водородсодержащим газом и проводится процесс его гидроочистки при температуре 400°C и давлении 4,5 МПа. В результате проведенного процесса гидроочистки степень гидрообессеривания сырья составила 99,5 отн.%, степень деазоти-

Результаты показывают, что проведение гидроочистки по предложенному способу позволяют повысить степень дезазотирования сырья в 1,6 раза, степень

гидрирования ароматических углеводородов в 1,3 раза и этим самым получить экологически чистые нефтепродукты.

Сравнительная характеристика способов гидроочистки фракции дизельного топлива

Пример	Продолжительность термообработки катализатора в токе азота, ч	Молярное отношение азота к оксидам молибдена, вольфрама и никеля, моль/моль	Условия проведения процесса		Степень гидробессериации сырья, отн. %	Степень дезазотирования сырья, отн. %	Степень гидрирования ароматических уг-ов, отн. %
			температура, °С	давление, МПа			
1	32	8	320	2,7	96,8	30,2	45,6
2	34,5	9	360	3,5	98,0	32,9	43,2
3	37	10	400	4,5	98,6	34,3	41,8
По прототипу	—	—	320	3,0	96,5	18,0	30,7

Ф о р м у л а изобретения
СПОСОБ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЬ-Н
НЫХ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ в
 присутствии водородсодержащего газа и
 катализатора, содержащего оксиды мо-
 либдена, никеля и вольфрама при повы-
 шенных температуре и давлении, вклю-
 чающий стадию сульфидирования,
 отличающийся тем, что используют ка-
 тализатор, дополнительно содержащий
 оксид вольфрама, вводимый в виде
 кремневольфрамовой кислоты, оксид
 кремния при следующем соотношении
 компонентов, мас. %:

Оксид молибдена 12,0 - 16,0
 В том числе оксид молиб-
 дена вносимый в виде

кремнемолибденовой кисло-
 ты 1,0 - 6,0
 Оксид никеля 4,0 - 6,0
 Оксид вольфрама 1,0 - 6,0
 Оксид кремния 0,18 - 0,20
 который предварительно подвергают
 активации в токе азота путем нагрева
 слоя катализатора до 350°C с промежу-
 точными выдержками при 120°C в тече-
 ние 4 - 6 ч, 200°C в течение 2 - 3 ч,
 350°C в течение 4 - 6 ч для достиже-
 ния молярного соотношения азота к ок-
 сидам молибдена, вольфрама и никеля
 равного 8 - 10 моль/моль с последую-
 щим охлаждением, сульфидированием и
 10 контактированием с сырьем при 320 -
 15 400°C и давлении 2,7 - 4,5 МПа.

Составитель Л. Карпова
 Редактор М. Самерханова Техред М. Моргентал

Корректор М. Самборская

Заказ 1363

Тираж

НПО "Поиск" Роспатента
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Подписьное